

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK  
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENT-SCHRIFT 134 638

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.<sup>2</sup>

(11) 134 638

(44) 14.03.79

2 (51) C 04 B 35/62

(21) WP C 04 B / 200 811

(22) 30.08.77

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DD

(72) Köcher, Peter, Dipl.-Chem.; Frischbutter, Eberhard, Dr.  
Dipl.-Chem.; Voges, Norbert, Dipl.-Ing.; Günther, Ulrich,  
Dr., DD

(73) siehe (72)

(74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für  
anorganische Chemie, Patentbüro, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5

(54) Verfahren zur Herstellung hochtonerdehaltiger Hohlkugeln

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochtonerdehaltigen Hohlkugeln mit einem Durchmesser bis 6 mm für die Feuerfest-, chemische oder Schleifmittelindustrie. Erfindungsziel ist das gezielte Herstellen hochtonerdehaltiger Hohlkugeln mit bestimmten Eigenschaften, die den jeweiligen anwendungstechnischen Werten entsprechen, ohne zusätzlichen apparativen Mehraufwand. Erfindungsaufgabe ist das Entwickeln eines Verfahrens, das es ermöglicht, hochtonerdehaltige Hohlkugeln aus einer Elektroschmelze durch Verblasen so herzustellen, daß das Erfindungsziel erreicht wird. Die Verfahrensschritte bestehen in der Erzeugung einer Schmelze eines hochtonerdehaltigen Materials, die nitridgebundenen Stickstoff, vorzugsweise in Form von Aluminiumnitrid und bzw. oder -oxynitriden in einer verfahrensgemäß einstellbaren Menge enthält und dem Verblasen der genannten Schmelze, wodurch Hohlkugeln mit bestimmten physikalischen und chemischen Kennwerten entstehen.

200 811 -1-

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochtonerdehaltigen Hohlkugeln mit einem Durchmesser bis zu 6 mm. Derartige Hohlkugeln werden insbesondere in der Feuerfest-, chemischen und Schleifmittelindustrie benötigt.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der US - PS 2.136.096 wird die Herstellung hohlkugelähnlicher Gebilde für die Feuerfestindustrie beschrieben, die durch Verblasen von Schmelzen hochschmelzender Oxide wie  $Al_2O_3$  oder Spinellen mittels Luft oder Dampf erhältlich sein sollen. Die DT - PS 628.936 schlägt die Erzeugung dünnwandiger Hohlkugeln für die Schleifkörperindustrie durch Verblasen einer Korundschmelze mit Luft oder Dampf vor. Nach den GB - PS 248.360, GB - PS 262.405 resp. den DT - PS 528.462 und DT - PS 537.894 werden hohle Kugeln aus  $Al_2O_3$  im Zusammenhang mit der Elektroschmelzreinigung der Tonerde für die Aluminiumgewinnung hergestellt.

Der wesentliche Nachteil der genannten Verfahren besteht darin, daß die Festigkeit, Wandstärke und Kornverteilung der hochtonerdehaltigen Hohlkugeln nur zufällig den geforderten anwendungstechnischen Werten entsprechen und demgemäß nicht im erforderlichen Umfang verfahrensmäßig beeinflusst werden können.

In einer Anzahl weiterer Patentschriften (z.B. US - PS 1.977.406 ; US - PS 3.104.164 ; US - PS 3.465.361 ; DT - AS 1.061.298 ; DT - PS 1.131.853 oder DT - OS 1.660.260) und Publikationen (z.B. Martin, R: Industr. Ceram. 1973, Nr. 659, S 81 ff. oder Hashimoto Kazuhiko; Ceramics Jap. 6 (1971) 11, S. 893 ff. oder Gilman, W.S.: Amer. Ceram. Soc. Bull. 46 (1967) 6, S. 593 ff. oder Gaddy, A. N. et al.: Ogneupory 41 (1976) 9, S. 47 ff.) ist vorgeschlagen worden, durch apparative Manipulationen, insbesondere der Düsenformen, verbesserte Hohlkugeln zu erzeugen. Auch diese Methoden haben bislang zu keiner befriedigenden verfahrensmäßigen Eigenschaftsbeeinflussung der Hohlkugeln geführt und benötigen darüber hinaus einen beträchtlichen apparativen Mehraufwand.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist das gezielte Herstellen hochtonerdehaltiger Hohlkugeln mit bestimmten Eigenschaften, wie insbesondere Festigkeit, Wandstärke, Durchmesser und Kornverteilung, die den jeweiligen anwendungstechnischen Werten entsprechen, ohne neuartigen oder zusätzlichen apparativen Mehraufwand.

#### Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu grunde, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem es möglich ist, hochtonerdehaltige Hohlkugeln aus einer Elektroschmelze durch Verblasen so herzustellen, daß das Erfindungsziel erreicht wird.

#### Merkmale der Erfindung

Die Herstellung hochtonerdehaltiger Hohlkugeln mit einem Durchmesser bis zu 6 mm und mit gezielt variierbaren Eigenschaften gelingt, wenn in der zu verblasenden Elektroschmelze

des hochtonerdehaltigen Materials verfahrensgemäß einstellbare Anteile nitridgebundenen Stickstoffs, vorzugsweise in der Form von Aluminiumnitrid und bzw. oder -oxynitriden vorliegen.

Es hat sich gezeigt, daß in der Elektroschmelze günstigerweise 1 bis 18 Masse % des genannten nitridgebundenen Stickstoffs enthalten sein sollten. Die Verwendung von Schmelzen mit höheren Gehalten nitridgebundenen Stickstoffs der genannten Formen zur Herstellung von Hohlkugeln ist prinzipiell möglich und verfahrensgemäß herstellbar, jedoch sinkt mit steigenden Nitridgehalten die Ausbeute und Qualität der hochtonerdehaltigen Hohlkugeln. Bei Nitridgehalten oberhalb 30 Masse % in der Schmelze entstehen beim Verblasen schließlich nur noch kompakte poröse Körnerchen.

Der Anteil der genannten Nitride in der Elektroschmelze kann sowohl dem Gemenge in Form von Aluminiumnitrid zugegeben als auch verfahrensgemäß vorteilhafter durch chemische Umsetzungen in ihr direkt eingestellt werden. Letzteres gelingt leicht unter reduzierenden Bedingungen in Gegenwart von stickstoffhaltigen Gasen unter Normal- oder Oberdruck von 100 kPa bis 600 kPa zwischen 1950 K bis 2500 K, günstigerweise zwischen 2200 K bis 2350 K.

Die reduzierenden Bedingungen während des Schmelzprozesses werden verfahrensgemäß durch Zugabe von Reduktionsmitteln zum Gemenge, vorzugsweise von bis zu 20 Masse % Kohlenstoff als Koks, erzeugt. Als Koks können die technisch üblichen Sorten verwendet werden.

Höhere Drucke des stickstoffhaltigen Gases sind anwendbar; führen jedoch zu keinen verbesserten technischen Ergebnissen.

Obwohl der chemische Mechanismus der Nitridbildung in Elektroschmelzen von hochtonerdehaltigen Materialien bislang noch

nicht ausreichend aufgeklärt ist, wobei nur übereinstimmend feststeht, daß atomarer Stickstoff an den Umsetzungen nicht merklich beteiligt ist, gestatten die aufgeführten verfahrensgemäßen Bedingungen

- chemische Zusammensetzung der Elektroschmelze und ihre Temperatur,
- die Gegenwart von Reduktionsmitteln,
- die Anwesenheit von stickstoffhaltigen Gasen und deren Druck sowie
- das Aufschmelzverfahren

eine technisch ausreichend genaue und gezielt variierbare Einstellung des Gehaltes an nitridgebundenen Stickstoff. Dadurch wird es möglich, hochtonerdehaltige Hohlkugeln mit gezielt einstellbaren Eigenschaften wie Festigkeit, Wandstärke und bzw. oder Kornverteilung durch Verblasen der verfahrensgemäßen Schmelze mittels Luft oder Wasserdampf herzustellen. Beim Verblaseprozeß zerfällt das in der Schmelze vorliegende Nitrid teilweise oder vollständig, wobei der freiwerdende  $N_2$  die vorliegenden Schmelztropfen bekanntermaßen aufbläht.

Die verfahrensgemäß hergestellten hochtonerdehaltigen Hohlkugeln bestehen aus

- 50 bis 100 Masse %  $Al_2O_3$
- 0 bis 50 Masse %  $ZrO_2$  und/oder  $Cr_2O_3$  und/oder  $MgO$
- 0 bis 10 Masse %  $SiO_2$  sowie
- 0 bis 3 Masse % Verunreinigungen, insbesondere  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $R_2O$  oder Nitrid.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von hochtonerdehaltigen Hohlkugeln kann in an sich bekannten Anlagen durchgeführt werden. Neuartige oder zusätzliche apparative Mehraufwendungen sind daher nicht erforderlich.

#### Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch folgende Ausführungsbeispiele näher erläutert, wobei die Erfindung nicht auf diese Beispiele be-

### Beispiel 1

4000 g calcinierte Tonerde nach TGL 7750 und 400 g Aluminiumnitrid (hergestellt nach O. Serpek, Z. anorg. Chem. 27 (1914) 1, S. 41) werden innig gemischt und anschließend in einem Graphittiegel in einem Lichtbogenofen mit getauchten Elektroden bei 2250 k geschmolzen. Die erhaltene Schmelze wurde mit Preßluft (300 kPa) zu Hohlkugeln verblasen. Deren Eigenschaften sind der Tabelle zu entnehmen.

### Beispiel 2

Eine innige Mischung von 50 kg calcinierter Tonerde gemäß TGL 7750 und 0,5 kg Petrolkoks der Kornfraktion bis 2 mm wurde in einem geschlossenen Lichtbogenofen bei 2250 k innerhalb von 30 min aufgeschmolzen. Während dieser Zeit wurden zusätzlich 1,5 m<sup>3</sup> technischer Stickstoff eingeleitet. Ein Teil der erhaltenen Schmelze wurde abgeschreckt und in ihm röntgenographisch 3 Masse % AlN nachgewiesen. Der größere Teil der Schmelze wurde mit Preßluft von 300 kPa zu Hohlkugeln verblasen. In Tabelle 1 sind die relevanten technischen Kennwerte dieser Hohlkugeln angegeben.

### Beispiel 3

Ein Gemenge aus 50 kg calcinierter Tonerde nach TGL 7750 und 1,5 kg Petrolkoks der Kornfraktion bis 2 mm wurde wie in Beispiel 2 aufgeschmolzen und weiterverarbeitet. Das abgeschreckte Material enthielt 10 Masse % AlN; die Hohlkugeln wiesen die in Tabelle 1 mitgeteilten Eigenschaftswerte auf.



Tabelle 1: relevante Eigenschaften hochtonerdehaltiger Hohlkugeln

Körnung in mm	Schüttdichte in g/cm <sup>3</sup>			Zylinderdruckfestigkeit in kp/cm <sup>2</sup> nach ASMW - B 44				
	Käuf. Prod.x	Bei- spiel 1	Bei- spiel 2	Bei- spiel 3	Käuf. Prod.x	Bei- spiel 1	Bei- spiel 2	Bei- spiel 3
0,5 bis 1,0	0,85	0,93	0,80	1,00	16,5	68,0	25,2	68,2
1,0 bis 2,0	0,65	0,96	0,66	0,98	13,0	46,0	16,2	46,8
2,0 bis 3,0	0,64	0,82	0,62	0,83	6,0	22,0	8,4	21,8
3,0 bis 4,0	0,54	0,70	0,50	0,68	4,5	10,0	5,1	11,0
4,0 bis 5,0	--	0,40	0,38	0,42	--	6,0	3,2	6,4

chemische  
Zusammen-  
setzung in  
Masse %

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,6	98,9
SiO <sub>2</sub>	0,01	0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,1
CaO	0,01	0,25
R <sub>2</sub> O	0,3	0,10
N als Nitrid	--	0,20

x käufliches Produkt der Firma H.C. Stark, BRD

200 811 - 7 -

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung hochtonerdehaltiger Hohlkugeln mit einem Durchmesser bis zu 6 mm aus einer Elektroschmelze durch Verblasen, gekennzeichnet dadurch, daß aus einer im Elektrolichtbogenofen aus einem hochtonerdehaltigen Material aufgeschlossene Schmelze, die 1 bis 20 Masse % nitridgebundenen Stickstoff, vorzugsweise in der Form von Aluminiumnitrid und bzw. oder -oxynitriden enthält, welcher entweder dem Gemenge des hochtonerdehaltigen Materials in Form von technischem Aluminiumnitrid zugegeben oder insbesondere in der Elektroschmelze in Gegenwart von 1 bis 20 Masse % Kohlenstoff, Silicium, Siliciumcarbid, Aluminium oder Aluminiumcarbid als Reduktionsmittel, vorzugsweise Kohlenstoff, der vorteilhaft als Koks dem Gemenge des hochtonerdehaltigen Materials beigemischt wird, und von stickstoffhaltigen Gasen unter Normal- oder Überdruck von 100 kPa bis 600 kPa zwischen 1950 k und 2500 k, vorzugsweise zwischen 2200 k und 2350 k hergestellt wird, durch Verblasen mittels Luft oder Wasserdampf Hohlkugeln der chemischen Zusammensetzung

50 bis 100 Masse %  $Al_2O_3$

0 bis 50 Masse %  $ZrO_2$  und/oder  $Cr_2O_3$  und/oder  $MgO$

0 bis 10 Masse %  $SiO_2$  sowie

0 bis 3 Masse % Verunreinigungen, insbesondere  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $R_2O$  oder Nitrid,

erzeugt werden.